

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92576

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 8 G 61/02

C 0 8 G 61/02

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

A

審査請求 有 請求項の数25 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-116158
(62)分割の表示 特願平2-506028の分割
(22)出願日 平成2年(1990) 4月18日
(31)優先権主張番号 8 9 0 9 0 1 1 : 2
(32)優先日 1989年 4月20日
(33)優先権主張国 イギリス (G B)

(71)出願人 597063048
ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド
イギリス国、ケンブリッジ シービー1
2ジェービー ステーション ロード 13
(72)発明者 フレンド リチャード ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
0エイチアール シャーロック ロード
6
(74)代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

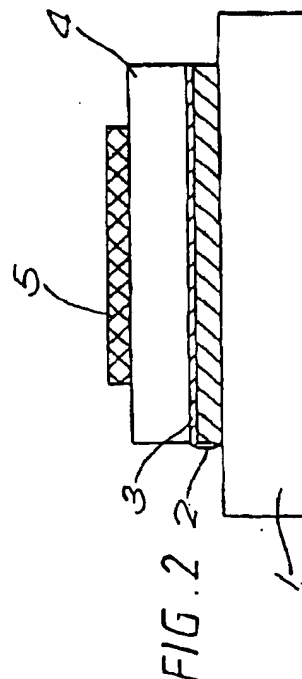
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】信頼性に富み、広面積化が可能な、しかも低消費電力で廉価に製造できる電界発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】ガラス基板1の上面に第1の電荷注入接触層2が形成される。この第1の電荷注入接触層2はアルミニウムを熱蒸着したものである。この第1の電荷注入接触層2の表面に酸化物層3が形成される。さらに、前記酸化物層3の表面にPPV膜4を100から300 μ mの厚さに形成する。次に、前記PPV膜4上に第2の電荷注入接触層5を設ける。

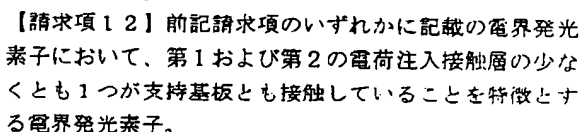


2

【請求項9】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子において、第1および第2の電荷注入接触層の少なくとも1つが少なくとも半透明であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項10】請求項7記載の電界発光素子において、第2の接触層が酸化インジウムまたは酸化インジウムスズからなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 1】請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電界発光素子において、第 1 の接触層が非晶質シリコンからなり、かつ第 2 の接触層がアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子。



【請求項 13】請求項 9 記載の電界発光素子において、
支持基板が石英ガラスであることを特徴とする電界発光
素子。

20 【請求項14】前記請求項のいずれかに記載の電界発光素子からなるアレイであって、第1および第2の電荷注入接触層が前記アレイ中で選択的にアドレスされるように配置されていることを特徴とするアレイ。

【請求項 15】少なくとも 1 種の共役ポリマーからなる薄い緻密な重合体膜の形状の半導体層を、前駆体ポリマーの誘膜をポリマー薄膜として基板上に付着させ、次に付着した前駆体ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板上に付着させ、第 1 の接触層の薄層を前記半導体層の第 1 の表面と接して設け、そして、第 2 の接触層の薄膜を前記半導体層の第 2 の表面と接して設ける電界発光素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第 2 の接触層を第 1 の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第 1 および第 2 の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 16】請求項 15 記載の製造方法において、先ず、支持基板上に前記第 1 の電荷注入接触層を付着させて複合基板を形成し、前記第 1 の電荷注入接触層上に薄い緻密なポリマー膜として前記前駆体ポリマーを付着させ、次に複合基板および前駆体ポリマーをポリマー膜中に前記共役ポリマーを生成する高温に加熱し、最後に前記第 2 の電荷注入接触層をポリマー膜上に付着させることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 17】請求項 15 または 16 記載の製造方法において、前駆体ポリマーが可溶性であり、かつスピンコーティングによって基板上にポリマー薄膜として形成されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

50 【請求項18】請求項15乃至17のいずれかに記載の

-2-

製造方法において、前駆体ポリマーがポリ（p-フェニレンビニレン）[PPV]の前駆体ポリマーであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 19】請求項 15 乃至 18 のいずれかに記載の製造方法において、薄い緻密なポリマー膜が 10 nm から 5 μm までの範囲の均一な厚さのものであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 20】請求項 15 乃至 19 のいずれかに記載の製造方法において、第 1 の電荷注入接触層が、その一表面に薄い酸化物質層が形成されたアルミニウムの薄層であり、この第 1 の電荷注入接触層の酸化物質層が半導体層の第 1 の表面と接触して設けられることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 21】請求項 15 乃至 20 のいずれかに記載の製造方法において、第 2 の電荷注入層がアルミニウムおよび金からなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 22】請求項 15 乃至 19 のいずれかに記載の製造方法において、第 1 の接触層がアルミニウムおよびマグネシウム/銀の合金からなる群から選択され、且つ第 2 の接触層が酸化インジウムであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 23】請求項 15 乃至 19 のいずれかに記載の製造方法において、第 1 の接触層が非晶質シリコンからなり、かつ第 2 の接触層がアルミニウム、金および酸化インジウムからなる群から選択されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 24】請求項 15 乃至 24 のいずれかに記載の製造方法において、第 1 および第 2 の電荷注入接触層が蒸着によって付着されることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 25】請求項 15 乃至 24 のいずれかに記載の製造方法において、支持基板が石英ガラスであることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光素子およびその製造方法に関し、一層詳細には、発光層が半導体である電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光（EL）素子は、電界の影響により発光するよう構成されている。このように使用される半導体における物理的過程に対する一般的な作用は、半導体の相対する電極から半導体に注入される電子-正孔対の放射結合を通して行われる。その一例としては、GaP および同様な III 族-V 族半導体を基礎とする発光ダイオードがある。これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大面積ディスプレイに使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。大面積ディスプレ

イへの使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られており、そして無機半導体の中、ZnS に最も多大な努力が向けられた。この系は無視できない実用上の欠点、第 1 に信頼性が乏しいという問題がある。ZnS に係るメカニズムの一例は、強電界下において、半導体を通して 1 種のキャリアが加速されることによって、放射発光によって緩和する半導体の局部的励起が生じることでありと考えられる。

【0003】有機材料の中、アントラセン、ペリレン、そしてコロネンのような単体芳香族分子（simple aromatic molecules）はエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。

【0004】これらの材料の実用上の問題点としては、ZnS と同様にそれらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層（current-injecting electrode layers）との接合が困難なことである。

【0005】有機材料の昇華などの技術は、得られる層が軟らかく、再結晶し易く、および上部接触層（top contact layer）の高温析出に耐えることができないという不利を蒙る。

【0006】好適に改質された芳香族化合物のラングミュア-ブロッジエット（Langmuir-Blodgett）蒸着等の技術は膜の品質の劣化、能動物質の希釈、さらには、製造コストの高騰を招く。

【0007】アントラセンを利用した電界発光素子は、米国特許 3,621,321 号に開示されている。この素子は、多量の電力を消費し、且つ低ルミネセンスであるという不都合を有している。

【0008】改良した素子を提供しようとして、米国特許 4,672,265 号は、発光層として二層構造を有する電界発光素子を記載している。

【0009】しかしながら、前記二層構造に提案されている物質は、前述の不都合を有する有機材料である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の不都合を未然に回避するか、若しくは少なくとも前記不都合を低減化する電界発光素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様によれば、少なくとも 1 種の共役ポリマーからなる薄い緻密なポリマー膜の形状の半導体層、半導体層の第 1 の表面と接する第 1 の接触層および半導体層の第 2 の表面と接する第 2 の接触層とからなる電界発光素子であって、半導体層のポリマー膜は、第 2 の接触層を第 1 の接触層に対して正にするように半導体層を介して第 1 および第 2 の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴と

の半導体層を、前駆体ポリマーの薄膜をポリマー薄膜と

して基板上に付着させ、次に付着した前駆体ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板上に付着させ、第1の接触層の薄膜を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の薄膜を前記半導体層の第2の表面と接して設ける電界発光素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第1および第2の接触層間に電界をかけると、

10 電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とする電界発光素子の製造方法が提供される。

【0020】共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極化 π 電子系を有するポリマーを意味する。この非極化化した π 電子系は半導体特性をポリマーに付与し、また、ポリマーの骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリアを担持する能力をポリマーに与える。

20 【0021】そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No. 1, の第37頁～第46頁で検討されている。

【0022】本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電荷キャリアを注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電荷キャリアを注入する。これらの電荷キャリアは、結合して放射的に崩壊する電荷対を形成する。これを達成するために、正の接触層は高い仕事関数を有するように、また、負の接触層は低い仕事関数を有するように選択するのが好ましい。従って、負の接触層は、電子注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接して設けられ、回路を介して外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して負にされたときに、ポリマー半導体層に電子を注入することができる金属またはドープ半導体(doped semiconductor)から構成される。正の接触層は正孔注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接して設けられ、回路を介して外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して正にされた時に、ポリマー半導体層に一般に「正孔」と呼ばれる正電荷を注入することができる金属またはドープ半導体から構成される。

【0023】所望のエレクトロルミネセンスを生ずるためには、ポリマー膜は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことを必要とする。なぜならば、そのような欠陥はエレクトロルミネセンスを妨害するからである。

【0024】少なくとも1つの接触層は、電荷注入材に
50 加えて、電子対正孔のエレクトロルミネセンス層への注

50 加えて、電子対正孔のエレクトロルミネセンス層への注

(5)

入比を制御し、且つ放射崩壊が接触層の電荷注入材から離れて生じることを確実にするのに役立つ材料、好ましくは有機材料の層を含むことができる。

【0025】共役ポリマーの膜は、好適には、単一共役ポリマーあるいは共役ポリマーのセグメントを含む単一コポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマーからなる膜は、共役ポリマーまたはコポリマーと別の適当なポリマーとの混合物から構成されることも可能である。

【0026】ポリマー膜のさらに好ましい特徴は以下の通りである。

(i) ポリマーは酸素、湿度、高温にさらされることに対して安定であるべきである。

(ii) ポリマー膜は良好な下地層との間の接着性、温度上昇および圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、並びに縮み、膨張、再結晶あるいは他の形態変化に対する抵抗性を有するべきである。

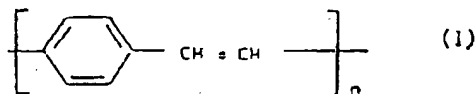
(iii) ポリマー膜は、例えば、高結晶性と高融点により、イオン/原子移動工程に対して回復性があるべきである。

【0027】次に、本発明に係る実施態様の一例を、図面を参照しながら記述する。

【0028】共役ポリマー膜は、好適には、下記式のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] であり、下記式において、フェニレン環は、必要に応じて各々独立してアルキル(好適にはメチル)、アルコキシ(好適にはメトキシ若しくはエトキシ)、ハロゲン(好適には塩素若しくは臭素)またはニトロのなかから選択される1つあるいはそれ以上の置換基を有していてもよい。

【0029】

【化2】



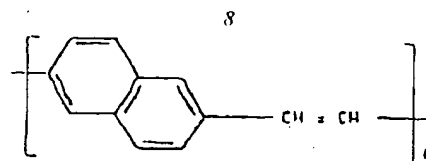
【0030】ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係る電界発光素子のポリマー膜として使用されるのに適している。

【0031】以下にそのような誘導体の典型例を示す。

(i) 式Iのフェニレン環を縮合環系に置き換える、例えば、フェニレン環をアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

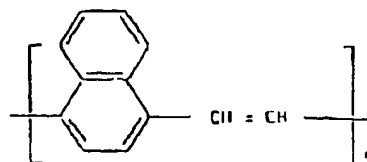
【0032】

【化3】



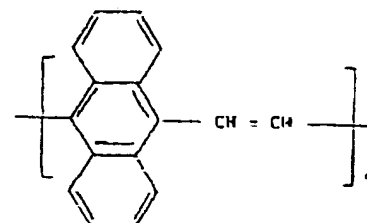
【0033】

【化4】



【0034】

【化5】

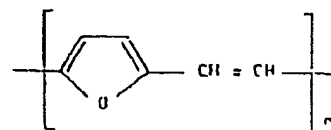


【0035】これらの代用多環系もまた前記フェニレン環に関して説明した種類の1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(ii) フェニレン環をフラン環などの複素環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。

【0036】

【化6】

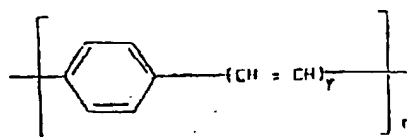


【0037】前記のとおり、上記フラン環もフェニレン環に対して先に述べた種類の1あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

(iii) 各々のフェニレン環(若しくは上記(i)あるいは(ii)において説明した他の環系)の1つに結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる以下のような構造を示すポリマー。

【0038】

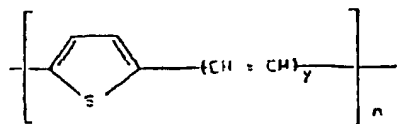
【化7】



【0039】

$$\left[\text{Naphthalene} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_7 \right]_n$$

【化9】



【0048】単量体(II)の化学合成、その前駆体(II)

【0055】必要な共役ポリマー膜を形成するために使用することができるさらに別の種類の材料は、主共役鎖に結合した巨大な側鎖基の存在によってあるいは共役ポリマーをその1つまたはそれ以上の成分が非共役である共重合体構造に組み入れることによってそれ自体溶液加

工可能であるかまたは溶融加工可能であるかのいずれかである共役ポリマーである。例えば、前者の例には以下ものがある。

(a) ポリ(4,4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) [PDPV] は、両方のビニレンの炭素がフェニル環により置換されているアリーレンビニレンポリマーである。それは、普通の有機溶媒に溶けるので薄い膜を形成できる。

(b) ポリ(1,4-フェニレン-1-フェニルビニレン) とポリ(1,4-フェニレンジフェニルビニレン) ポリマーはPPVの類似物質であり、それぞれ1つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に溶け、キャストまたはスピン被覆されて薄膜となる。

(c) 普通の有機溶媒中で溶液加工可能であり、また、長いアルキル序列(アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い)に関しては、溶融加工も可能であるポリ(3-アルキルチオフェン)ポリマー(アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル等のいずれか1つ)。

(d) ポリ(3-アルキルピロール)ポリマーはポリ(3-アルキルチオフェン)ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有するポリ(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン)ポリマーは溶解加工可能である。

(f) ポリ(フェニルアセチレン)は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によって、材料は可溶性にされる。

【0056】ポリマーの必要な加工性を得、導電性基板(電荷注入接触層)上への要求される均一な薄膜の形成を容易にするために共役ポリマーと他のポリマーとのポリマーブレンドを形成するのが適している場合もある。

【0057】共役ポリマーの膜を形成するのに、そのようなコポリマーまたはポリマーブレンドを用いるとき、前記共役ポリマーの膜を組み入れる電界発光素子の活性部位は、コポリマーあるいはポリマーブレンドのパラコレイションしきい値と同じかそれ以上に大きい多量の共役ポリマー部位を含まなければならない。

【0058】半導体電界発光層は、異なったバンドギャップおよび/または多数電荷種を有するポリマー層を有する複合層として形成されているので、例えば、電荷注入層から電界発光素子の特定の領域内への注入電荷の集中が達成される。複合層は、ポリマー層の連続析出によって形成することができる。種々の膜がスピンまたはドローコーティングによって共役ポリマーに前駆体の形で付着される場合、共役ポリマーへの転化工程によって膜が不溶性にされるので、その後の層をこの先に付着された膜を溶解することなく同様に付与することができる。

【0059】

【実施例】

「実施例1」図2および図3に関し、電界発光素子を以下のように構成した。

【0060】ガラス基板、例えば、約1mmの石英または、ホウケイ酸塩ガラス1の上面に第1の電荷注入接触層2を形成した。電荷注入接触層は、約20nmの厚さの層を作るためのシャドウマスクを介してアルミニウムを熱蒸着させて形成した。前記シャドウマスクを使用して幅2mm、間隙2mmおよび長さ15mmの一連の平行に並ぶ細片状であるパターンを形成する。得られたアルミニウム電荷注入接触層を次に薄い表面酸化物層3を形成するために空気にさらした。このようにして電荷注入接触層を形成した。

【0061】10~25gのメタノールにつき1gのポリマー濃度のPPVの前駆体メタノール溶液を前記の結合基板にスピンコーティングした。これは、結合基板の全表面にポリマー溶液を塗布し、次にその上面を水平に保持して5000r.p.m.までの速度で軸の回りに回転することによって達成された。次に、得られた基板とポリマー前駆体層を真空オーブン中、300℃の温度で12時間加熱した。この熱処理によって、前駆体ポリマーはPPVに変換された。得られたPPV膜4は100から300nmの厚さであった。必要最低限の膜の厚さを膜のコンダクタンスによって設定し、下限は20nm程度である。しかしながら、好ましい厚さの範囲は20nmから1μmの範囲である。

【0062】次に、第2の電荷注入接触層5を、PPV膜の上に金あるいはアルミニウムを蒸着させて形成した。シャドウマスクを再度使用して、PPV膜の表面上にパターンを形成し、幅2mm、間隙2mm、長さ15mmの平行に並ぶ一連の細長い小片を第1の電荷注入接触層に直角に回転して形成した。第2の電荷注入接触層の厚さは、20から30nmの範囲であった。このようにして正孔注入接触層を形成した。

【0063】電荷注入接触層のうち少なくとも1つは、素子の平面に垂直に電界発光素子から発光させるために透明、若しくは半透明であることが望ましい。本実施例では、このことは金、若しくはアルミニウムの層が30mm以下の厚さである時になされる。PPV層の厚さが約200nmの素子に関し、電荷注入および強いエンクトロミネセンスの発現に対するしきい電圧は、約40ボルトである。この電圧は、 $2 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ のしきい電界を印加する。 2 mA/cm^2 の電流密度において、半透明の電極を通してなされる発光は、通常の照明条件で、肉眼で見られた。素子の出力は、100KH_zまでの周波数にはほとんど依存しなかった。このことは、電界発光素子の応答時間が非常に短く、10nsより速いことを示している。使用に際し、電界発光素子は、特別な用心をすることなく空气中で操作され

14

のような膜は可視スペクトル部において90%より好ましい光学透過係数を有している。

【0070】これらの膜は、X線および電子解析測定から判定して非晶質構造である。

【0071】次に、PPV層を上記実施例1に記載した手順を用いて酸化インジウム層上に付着させる。最後に、アルミニウムの上部接触層を代表的には50 nmの厚さに蒸着によって付着させる。この構造体を操作すると、酸化インジウム接触層が正の接触層として、およびアルミニウム接触層が負の接触層として機能する。発光は酸化インジウム層を通して見られる。

【0072】このようにして構成された、70 nmの厚さのPPV層および2 mm²の活性領域を有する構造体の結果を図5および図6に示す。発光に関連する電流のしきい値は図5において約1.4 Vであることがわかる。素子の分光的に総和した光出力の強度の変動を図6に電流の関数として示す。

「実施例 3」この構造体の製造は上部金属接触層までは上記実施例 2 と同じである。本実施例では、蒸着によって銀とマグネシウムとの合金を付着させて、負の接触層として作用する上部接触層を形成する。蒸着は 1 : 10 のモル比の銀およびマグネシウム粉体の混合物をポート中で加熱することによって実施され、代表的に 50 nm の厚さの膜が付着された。

【0073】マグネシウムは、小さい仕事関数を有するので、負の電極用の材料として望ましいものである。銀を添加して合金を形成することによって、ポリマー層への金属膜の接着性およびその酸化に対する耐性が改善される。これらの試料の電流／電圧および電界発光特性は、実施例2に記載したものと類似していた。

「実施例4」これらの構造体は負の電極として作用する非晶質シリコン-水素合金層および正の電極として作用する酸化インジウムを用いて制作した。アルミニウムまたはクロムの蒸着金属接触層を有するガラス基板を使用する。次に、非晶質シリコン-水素膜を以下に詳細に説明する高周波加熱（RF）スパッタリングによって付着させた。

【0074】使用するRFスパッタリング装置は2つのターゲットおよび液体窒素冷却ゲッターを有し、8 cmのターゲット-基板間隔で操作される。処理室は 5×10^{-8} mbarのベース圧力である。マグネトロンターゲットに3 mmの厚さにn-ドープSiウェハ層を堆積させる。試料を付着させる前に1~2時間予備スパッタリングすることによってこれらのターゲットを浄化する。上記のようにして製造された基板を、3 cmの厚さのCuおよびAl基板の裏側の温度が250~300℃になるように放射加熱する。基板を約6 r. p. m. で回転する。使用するスパッタリングガスは0.007~0.13 mbarの圧力において30%のH₂を含むArであり、蒸着の間連続して処理室に通ず。使用するRF

15

出力は2 Wの反射出力を有して250 Wである。付着速度は代表的には12 nm/分であり、この場合1 μ mの膜圧に対し1.5時間の付着時間を要する。

【0075】得られた非晶質Siは赤茶色である、 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ の直流抵抗率を有している。

【この抵抗率は試料の上側または下側に長さ3 mm、間隔0.25 mmで2つのA1パッドを蒸着し、それら2つのコンタクト間の抵抗を測定することによって求めた】。

【００７６】次に、ＰＰＶ層を上記実施例１に記載したように非晶質シリコン－水素層に付与し、引続き実施例２で記載した手順を用いてこのＰＰＶ層の上に直接酸化インジウム層を付着させた。

【0077】上記工程を用いて製造した面積14mm²、シリコン-水素層の厚さ1μm、PPV層の厚さ40nmおよび酸化インジウム層の厚さ250nmの構造体に関して得られた結果を図7および図8に示す。図7に、順バイアス（酸化インジウム層が正）における素子の電流対電圧特性を、また図8に電流に対する総和光出力の変動を示す。電荷注入および発光は約17Vで開始され、本実施例の場合抵抗性のシリコン-水素層が存在するために、このしきい値を越えた電流の上昇は、例えば図5に示すようにそのような層を有しない構造に見られるよりなだらかなのである。

【0078】また、この種の構造体は逆バイアス（シリコン—水素接触層に対して酸化インジウム接触層が負）においてより弱い電界発光を示した。しかしながら、順バイアスで操作するのが好ましい。

「実施例 5」酸化インジウム最上層を半透明の金またはアルミニウム層に置き換えたことを除いて実施例 4 におけるように製造した。約 20 nm の厚さの最上層を有して製造された構造物はこの接触層を通して発光が見られた。これらの素子は、上述の各実施例と同様の特性を示した。

【0079】実施例4の製造方法は、実施例2および実施例3に示した接触層にも適用することができる。

【0080】シリコン/水素層およびインジウム酸化物層を付着するためのそれ自体公知の他の方法がある。シリコンの場合、これは、シランのグロー放電と蒸着を含む。インジウム酸化物の場合、他の可能性として、インジウムと共にスズを含有させて、ここで用いているインジウム酸化物に電気的特性が非常に近似している酸化インジウムスズ (ITO) を生成することが考えられる。付着方法は、蒸着、RFおよび直流スパッタリングを含む。

【0081】電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる付着技術と、接触層における所望の光学的透明度によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を複合層として構成することで改善される。この複合層は、正孔および電子を夫々注入するための酸化および還元剤を含む。

16

元共役ポリマーの薄膜層を包含する。これらの特別な共役ポリマー層は、活性状態の電界発光ポリマーと同じであっても違っていてもよい。このような物質をドーピングする方法は、この分野においては周知であり、「導電性ポリマーハンドブック」(ティ、ジェイ、スコット・ティム (T. J. Skotheim)) に明確に記載されている。

【0082】少なくとも1つの電荷注入接触層は、素子の平面に垂直に発光させるため透明または半透明であるのが好ましい場合があるが、例えば、素子の平面内での放射しか要求されない場合には必ずしもその限りではない。

【0083】製造される電界発光素子のサイズの限界は、スピンコーティングに使用することができる基板のサイズによって決定される。例えば、このようにして直径15cmのシリコンウエハのコーティングが行われている。さらに、広い面積のコーティングを行うためには、ドローコーティングなどの技術がその代わりに用いられる。従って、平方メートルの範囲の面積を有する共役ポリマーを用いた電界発光素子を構成することが実現できる。

【0084】PPVを含む共役ポリマーの少なくともいくつかは、付着工程が蒸着のために非常に高い温度を必要とする金属層の付着、あるいは非晶質シリコン層を付着した後、活性電界発光領域を決定するための写真製版工程を行う等の後処理に耐えることができる。前駆体ポリマーを共役ポリマーおよび要求される電界発光素子のタイプによって決まる基板に付与する方法としてスピンまたはドローコーティングを使用するのがPPVを使用する場合には好ましいが、スピンおよびドローコーティング並びに熔融加工の全てを共役ポリマーを基板上に付着させるのに使用することができる。

【0085】電界発光素子は電界発光が役に立つ種々の用途に適用することができる。それは従来半導体LEDが使用されていたところに使用することができる。それはまた従来液晶が使用されていたところにも使用することができる。電界発光素子は液晶の望ましい代替物とされる多くの特性を有している。

【0086】電界発光素子は液晶ディスプレイと違って発光するので、視覚が広い。さらに、大面積液晶ディスプレイが遭遇した基板の平面性および間隔に関する問題を、大面積しE素子は解決することができる。電界発光素子はマトリックスアドレス型ディスプレイ、例えば、テレビジョンおよびコンピュータディスプレイに特に適している。マトリックスアドレス型ディスプレイに使用する電界発光素子の一例を図3に示す。ここでは、各電荷注入接触層が半導体層のいずれかの面に細長くいく筋にも付着され、一方の接触層の細片が他方の接着層の細片と直交している。ディスプレイの画素と呼ばれる個々の電界発光素子、すなわち半導体層の各領域の

マトリックスのアドレス指定は下方の電荷注入接触層中の特定の細片および上方の電荷注入層の前記第1の細片に直角の特定の細片を選択することによって達成される。さらに、電界発光素子は前記のように応答速度が速いので、テレビジョン受像器として使用するのに適しており、特に発光色を共役ポリマー、またその半導体バンドギャップを選択することによって制御することができるので、混色に適するグリーン、レッドおよびブルー画素を用いるカラーディスプレイが電界発光素子中に異なる共役ポリマーを配置することによって可能となる。

【0087】電界発光素子は、例えば車両ダッシュボードの表示器、調理器またはビデオ記録器の個々の造形素子としても使用することができる。各素子は目的とする用途に要求される形状に製造することができる。さらに、電界発光素子は平らである必要がないので、例えば、その製造後に三次元的形状、例えば車両または航空機の風防ガラスの形状に倣って成形することができる。そのように使用するためには、前駆体ポリマーをポリエステル、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどの透明ポリマーフィルムのような適切な基板に付与する必要がある。前駆体ポリマーをそのような可撓性ポリマーフィルムに付与するならば、ロール上での電界発光素子の連続製造が可能となる。あるいはまた、前駆体ポリマーを、例えばドローコーティング法を用いて予め製造された形基板上に付与することもできる。

【0088】最後に、電界発光素子は、それを光学繊維および/または薄膜導波管と効果的に光学結合させて光源として作用するように準備された構造体上で直接製造する光通信への用途が考えられる。同様な用途が“サイエンス・アンド・テクノロジー・イン・ジャパン”、8

～14頁(1989年7月)に「オブチカル・インフォメーション・プロセッシング」という題名でサトシ・イシハラによって記載されている。

【0089】電界発光素子光源はレーザーとして適切に使用することができる。

【0090】最後に、光学繊維あるいは、薄膜の凹凸を有する電界発光素子を能率的に光学結合させて光情報を活用すべく、所定の下層上に直接組み合わせることにより光通信に活用されることが予想される。類似の記事として日本のサトシ・イシハラにより1989年7月の“Optical Information Processing”の8頁～14頁の記載がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】共役ポリマーを配設するための反応図式を示す図である。

【図2】本発明に係る電界発光素子の概略図である。

【図3】本発明に係る電界発光素子の概略図である。

【図4】図2並びに図3に記載された素子の発光出力を示すグラフである。

【図5】本発明の他の実施態様に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

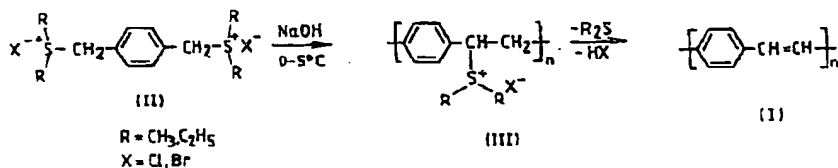
【図6】本発明の他の実施態様に係る電界発光素子のそれぞれ電流対発光および出力強度対印加電圧を示すグラフである。

【図7】本発明のさらに他の実施態様に係るそれぞれ電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

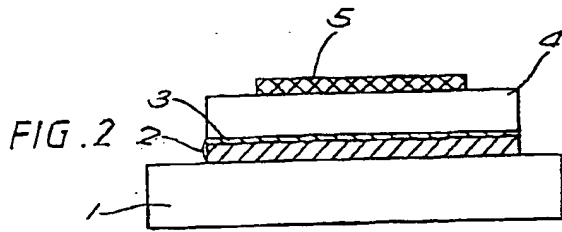
【図8】本発明のさらに他の実施態様に係るそれぞれ電流出力および電界発光強度を示すグラフである。

【図1】

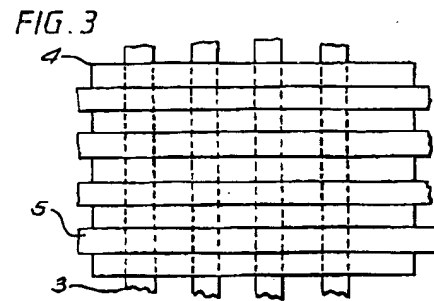
FIG.1



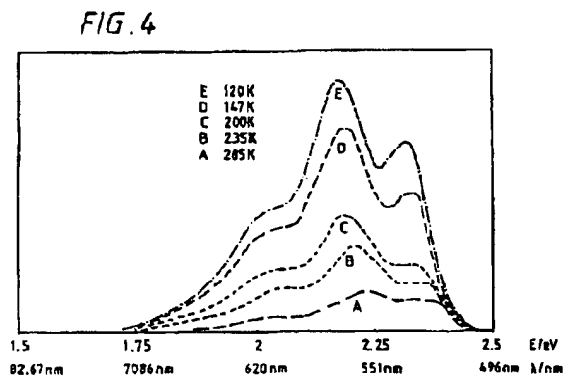
【図2】



【図3】

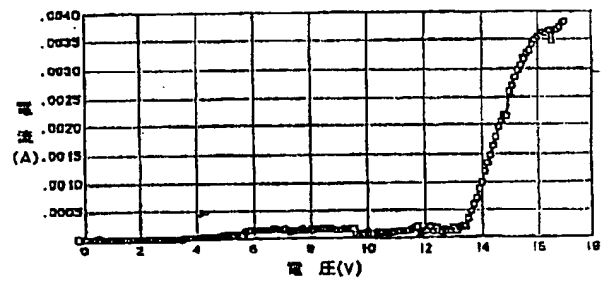


【図4】

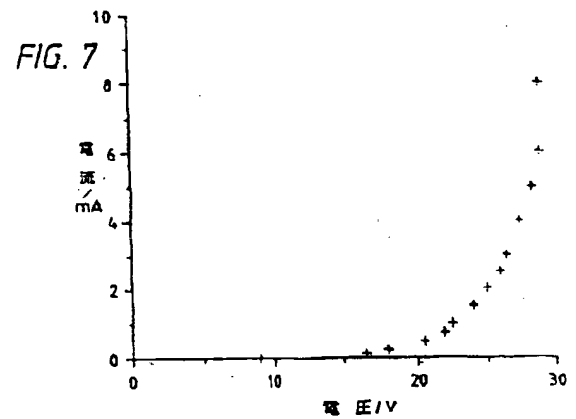


【図5】

FIG. 5

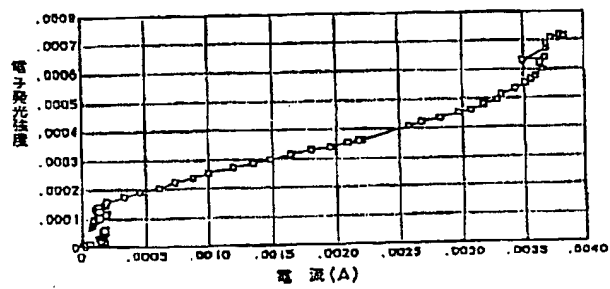


【図7】

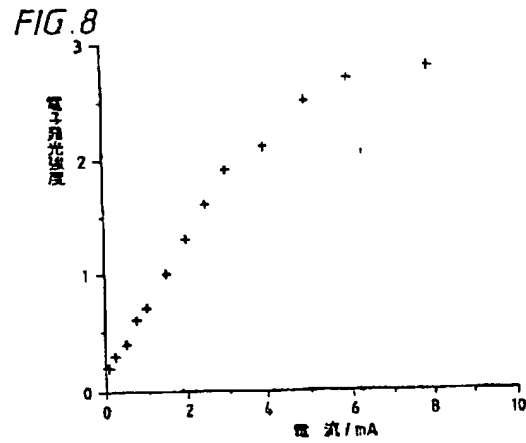


【図6】

FIG. 6



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/22

33/22

33/26

33/26

(72) 発明者 バローグス ジェルミー ヘンリー
アメリカ合衆国、ニューヨーク00516 コ
ールドスプリング パーソネイジ ストリ
ート 11

(72) 発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
ー
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
0ディー5 チャーチル カレッジ (番地な
し)